

## MANUFACTURE OF PRECISELY POLISHED GLASS

Patent Number: JP1040267  
Publication date: 1989-02-10  
Inventor(s): SHIBANO YUKIO; others: 02  
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD; others: 01  
Requested Patent:  JP1040267  
Application Number: JP19870197781 19870807  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B24B37/00  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a photomask glass substrate having a high resolution without surface scattered light, in a short time by finishing a roughly polished glass surface by using colloidal silica.

**CONSTITUTION:** A surface of glass such as quartz glass is polished by using an abrasive primarily composed of cerium oxide having a large polishing speed. Then, the polished glass surface is finished by using colloidal silica to remove in a relatively short time a work-affected layer generated on the glass surface polished by the abrasive primarily composed of cerium oxide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-40267

⑪ Int.Cl.  
B 24 B 37/00 識別記号 庁内整理番号  
F-7712-3C  
H-7712-3C ⑬ 公開 昭和64年(1989)2月10日  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤ 発明の名称 精密研磨ガラスの製造方法

⑪ 特願 昭62-197781  
⑫ 出願 昭62(1987)8月7日

⑦ 発明者 柴野由起夫 新潟県中頃城郡頃城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内  
⑦ 発明者 長谷川均 新潟県中頃城郡頃城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内  
⑦ 発明者 山賀公司 新潟県中頃城郡大潟町大字波柿浜字五ヶ割935-1 直江津精密加工株式会社内  
⑦ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号  
⑦ 出願人 直江津精密加工株式会社 新潟県中頃城郡大潟町大字波柿浜字五ヶ割935-1  
⑩ 代理人 弁理士 山本亮一 外1名

明細書

1. 発明の名称

精密研磨ガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

- ガラス表面を酸化セリウムを主材とする研磨材を用いて研磨したのち、コロイダルシリカを用いて仕上げ研磨することを特徴とする精密研磨ガラスの製造方法。
- コロイダルシリカが比表面積200~600m<sup>2</sup>/gのものである特許請求の範囲第1項記載の精密研磨ガラスの製造方法。
- コロイダルシリカが粒径300nm以下のものである特許請求の範囲第1項記載の精密研磨ガラスの製造方法。
- コロイダルシリカがアルコキシランをアンモニア性アルカリ触媒を含有する水-アルコール中での加水分解で作られたものである特許請求の範囲第1項記載の精密研磨ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は精密研磨ガラスの製造方法、特に短時間で表面粗さ、最大高さが20Å以下でマイクロスクロッチ、加工変質層、潜傷の存在しない無擾乱な面をもつ精密研磨されたガラスを製造することができるので、光照射したときの表面散乱光を大巾に減少させることのできるフォトマスク、ミラー、レンズ用などの光学用ガラスの製造に有用とされる精密研磨ガラスの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

ガラス表面の鏡面研磨はラッピング後の加工物を水あるいは油に分散させた研磨材を介して工具(ポリッシャー)にこすりつける研磨方法で行なわれており、このポリッシャーとしては軟質のビッチポリッシャー、基布の上にウレタン樹脂を含浸させた不織布が使用され、研磨材としては粒子径が1μm前後の酸化セリウム、酸化ジルコニア、酸化アルミニウムを主材とするものが使用さ

れている。

しかし、これらの研磨材とポリッシャーとの組合せで、アルミナ、炭化けい素、ダイヤモンドなどの遊離砥粒と加工液としての水を介して加工物と工具のラップ・プレートをすり合わせるラッピングにより得られる面を研磨すると、比較的短時間で鏡面とすることができるけれどもこの表面は研磨剤による無数の微小な引っかき傷（マイクロスクラッチ）で覆われた状態となるため加工変質層をもつものとなるし、これはまた表面粗さが最大高さ  $R_{max}$  で  $40 \text{ \AA}$  を達成することしかできず、したがってフッ酸などでガラス表面を溶解したときに発生する欠陥（潜傷）がなく、加工変質層も存在しない無擾乱な面とすることはできないという不利がある。

また、シリコンなどのような半導体単結晶をコロイダルシリカを使用して研磨して無擾乱な面を得ることはよく知られていらるところである（特公昭49-13865号公報参照）が、コロイダルシリカを用いた研磨速度は酸化セリウムを使用した場合の

すなわち、本発明者らは短時間で無擾乱な面をもつフォトマスク用ガラス基板を得る方法について種々検討した結果、これについてはまずガラス表面を研磨速度の大きい酸化セリウムを主材とする研磨材を用いて研磨し、ついでこの処理面をコロイダルシリカを用いて仕上げ研磨すると、酸化セリウムを主材とする研磨材を用いて研磨したガラス面に生じた加工変質層を比較的短時間でコロイダルシリカによる研磨で除去することができるので、容易に無擾乱な面をもつガラスを得ることができることを見出し、この具体的な酸化セリウムを主材とする研磨材による研磨方法、コロイダルシリカによる研磨方法、さらには、ここに使用するコロイダルシリカの種類などについて研究を進めて本発明を完成させた。

本発明の方法において始発材とされるガラスは石英ガラス、低膨張ガラス、白板ガラス、BK-7などのように  $SiO_2$  を主成分とするものとすればよい。

本発明の方法はこのガラス表面を酸化セリウム

$1/10 \sim 1/80$  と非常に速いためにガラス面のラッピングによる加工変質層をコロイダルシリカ研磨のみで除去するには  $10 \sim 20$  時間が必要とされるので経済的ではないという問題点がある。

なお、ガラス表面の研磨については半導体素子の高集積化が進むにつれてフォトマスクにもバターン様式の細密化、解像力の向上という高精度の微細加工技術が要求され、このフォトマスク用ガラス基板についてはフォトリソグラフに使用される光の波長が短くなるにつれてその表面粗さに起因する表面散乱光の増加、解像力の低下を防止することも求められており、この対策が検討されている。

#### （発明の構成）

本発明はこのような不利を解決した精密研磨されたガラスの製造方法に関するものであり、これはガラス表面を酸化セリウムを主材とする研磨材を用いて研磨したのち、コロイダルシリカを用いて仕上げ研磨することを特徴とするものである。

を主材とする研磨材を用いる研磨とコロイダルシリカを使用する仕上げ研磨の二段処理とするものであるが、この第1工程において使用される研磨材はこの酸化セリウムが平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$  以下のものでは研磨速度が小さく、平均粒径が  $3 \mu\text{m}$  以上のものとすると研磨速度は早くなるが加工変質層が深く残るので平均粒径が  $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲のものとすることがよく、ここに使用するポリッシャーについては基布としての不織布にポリウレタン樹脂を含浸、発泡させたもの、基布の上にポリウレタン発泡層を設け、直徑が  $50 \mu\text{m}$  程度で深さが約  $200 \mu\text{m}$  の小さな壺状の閉じた穴を多数有する構造としたスウェートタイプの研磨布または松ヤニを用いたピッチポリッシャーとすればよい。なお、この研磨材、ポリッシャーを用いた研磨加工は一般に使用する片面あるいは両面研磨用の装置あるいは枝葉式研磨装置を用いて  $0.01 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは  $0.02 \sim 1 \text{ kg/cm}^2$  の加工圧力で行なわせればよく、この研磨液は前記酸化セリウムを水に  $5 \sim 30$  重量%の濃度で懸濁させたも

のとすればよい。この研磨は上記加工装置の回転定盤にボリッシャを取り付けガラス試料をその加工装置の定められた場所に取り付け、研磨液として調整された酸化セリウムスラリーを研磨面に供給しながら研磨を行なえばよい。

また、この第2工程としてのコロイダルシリカによる研磨は、市販されている粒径が10～150nmの無定形シリカ粒子を水に均一に分散させたコロイダルシリカと呼称されているシリカ懸濁液を使用すればよいが、このシリカ濃度は50重量%以上ではシリカが乾燥して塊となり易く、したがって研磨面にマイクロスクラッチや加工斑痕、滑傷が発生し易くなり、5重量%以下ではボリッシャーとガラス表面とが研磨剤を介せず直接接触してしまうために無擾乱の面の形成がむずかしくなるので5～50重量%の範囲、好ましくは20～40重量%の範囲のものとすることがよい。市販のコロイダルシリカはpHが9～10.5の範囲に略々あるが、希釈して使う場合にはpH値が低下するので、NaOH、KOH等の無機アルカリや

～600m<sup>3</sup>/gの範囲のもの、好ましくは300～450m<sup>3</sup>/gのものとすることがよい。

また、この細孔性もしくは多孔質球状コロイダルシリカは製造条件を選ぶことで10～1000nmの粒径を持たせることが可能であるが、無擾乱のガラス表面を得るために粒径が300nm以下、好ましくは150nm以下のものとすることがよい。

なお、この細孔性もしくは多孔質球状コロイダルシリカは特願昭61-221569による方法で得られるものであり、これは滴下ロート、温度計、タービン攪拌翼をつけたガラスフラスコに水、メタノール、アンモニア水を入れ、密閉下に加温し攪拌しながらここにテトラメトキシシランとメタノールの混合液を滴下して加水分解させ、得られた液から減圧蒸留によってアンモニア、メタノールを除去してシリカゲル液とするという方法で得られる。さらに前述の如く、このものはまたアルカリによるガラスのエッティング効果を上げるためにpHを好ましくはpH9～11と高めたものとする

アミン等の有機アルカリを新たに添加し、pHを高めて使用する方がアルカリのガラスをエッティングする効果も相利的に發揮されるので好ましい。

また、市販のコロイダルシリカの比表面積は20～100m<sup>2</sup>/gと表面が滑らかな球の各々の粒径に応じた値を持っているが、表面に微細な細孔を有するか、または内部が多孔質である球状のコロイダルシリカを用いれば仕上げ面品位が更に向上することを本発明者らはつきとめた。

上記の細孔性もしくは多孔質球状コロイダルシリカは例えば特願昭61-221569の方法により得られ、それに依ればこの細孔性もしくは多孔質球状コロイダルシリカは内部細孔の表面も比表面積値に含まれる事から200～600m<sup>2</sup>/gという極めて大きな値を持ち、その表面活性故に均質度の高い仕上げ研磨面が得られる。この比表面積については200m<sup>2</sup>/g以下では粒子表面はかたく、仕上り面は粗くなり研磨上よくなく、600m<sup>2</sup>/g以上とすると粒子表面が非常にもろくなり、短時間で加工能力が低下するので好ましくないので、200

とがよいので、このシリカ懸濁液にNaOH、KOHなどの無機系アルカリ、アミンなどの有機アルカリを少量添加したものとすることがよい。

このコロイダルシリカによる研磨工程に使用されるボリッシャーとしては不織布やスクエードタイプ研磨布等が用いられるが、スクエードタイプ研磨布が好ましい。また研磨装置は第1工程における酸化セリウムによる研磨工程と同じく、一般に使用されている片面あるいは両面研磨装置又は枝葉式研磨装置とすればよく、この加工圧力は0.01～1kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0.02～0.5kg/cm<sup>2</sup>とすればよい。この方法は酸化セリウム研磨と同様な方法で加工装置の回転定盤にボリッシャを取り付け、ガラス試料をその加工装置の定められた場所に取り付け、研磨液としてコロイダルシリカを供給しながら研磨を行なえばよい。

本発明の方法はラップ仕上げされたガラス表面を上記した酸化セリウムを主材とする研磨材を用いて研磨する第1工程と、ついでこの第1工程で処理されたガラス面をコロイダルシリカを用いて

仕上げ研磨する第2工程とからなるものであるが、これによれば30~90分間という短時間の処理で表面粗さが最大高さ  $R_{max}$  で20Å以下でマイクロスクラッチ、加工変質層、潜傷が存在しない無擾乱な面をもつガラスを容易に得ることができるので、光照射による表面散乱光を大巾に減少させ、性能を著しく向上させた光学系のフォトマスク、ミラー、レンズなどに有用とされるガラスを有利に製造することができる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中におけるガラス表面の物性測定は下記の方法による測定結果を示したものである。

#### 【表面の粗さ】

表面の粗さ測定器・タリステップ（ランクテラー・ホブリン社製商品名）を用いてスタイラス0.5μm、針圧2mgで測定した。

#### 【マイクロスクラッチ、潜傷、加工変質層】

ガラス表面に光ビームを照射し、その散乱光を目視で観察すると共に、ノマルスキー微分干渉顕微鏡・オプティホト（ニコン社製商品名）で観察

で、マイクロスクラッチ、潜傷、加工変質層のない無擾乱の石英ガラス板が得られた。

しかし、比較のために上記における研磨を酸化セリウム砥粒を用いる研磨だけとしてこれを30分間行なったところ、この場合に得られた石英ガラス板は表面粗さ（ $R_{max}$ ）が50Åでマイクロスクラッチ、潜傷、加工変質層を有する擾乱をもつものであった。

#### 実施例2. 比較例2

比表面積が300m<sup>2</sup>/g、平均粒径50nmの多孔質球状コロイダルシリカを特願昭61-221569にしたがって次の様にして調整した。

①水3.63L、メタノール11.82L及び28重量%アンモニア水1.07Lを滴下ロート、温度計、ターピン搅拌翼のついたガラス製フラスコに入れて密閉系とし、ウォーターバス温度を調整し、搅拌しながら37℃に保ち、②滴下ロートよりテトラメトキシラン1.52Kgとメタノール2Lとの混合液をフラスコ内の温度を37±0.2℃に保ち、激しく搅拌しながら30分にわたり滴下する。③このシリカ

した。

なお、潜傷についてはこれを顕在化させるために10重量%のフッ酸水溶液でガラス表面の溶解を行なった。

#### 実施例1、比較例1

両面研磨機の回転定盤上にスクエートタイプ研磨布を接着剤で張りつけたのち、これにラッピングした長さ127mm、巾127mm、厚さ2.3mmの高純度石英ガラスを取りつけ、研磨定盤を回転させてここに平均粒径が1~2μmである酸化セリウム砥粒を水で10重量%の濃度で懸濁させたスラリーを試料1枚当たり0.5L/分で供給しながら200g/cm<sup>2</sup>の研磨荷重で30分間研磨させたところ、ガラス表面が30μm研磨された。

つぎにこの研磨材を比表面積が60m<sup>2</sup>/gで平均粒径が50nmのシリカを40重量%含有するコロイダルシリカ（不二見研磨材工業社製）として、これを試料1枚当たり0.5L/分で供給し、研磨荷重80g/cm<sup>2</sup>で30分間研磨してガラス表面を1nm研磨したところ、表面粗さ（ $R_{max}$ ）が20Å

ゲル液を100Torrで、最終液温度が51℃になるまで減圧蒸留してアンモニア、メタノールを除去する。

実施例1において使用したコロイダルシリカをこのコロイダルシリカとしたほかは実施例1と同様に処理したところ、合計時間60分で表面粗さ（ $R_{max}$ ）が10Åでマイクロスクラッチ、潜傷、加工変質層のない無擾乱の石英ガラス板を得られた。

しかし、比較のため実施例1における酸化セリウム砥粒による研磨を行なわず、上記したコロイダルシリカによる研磨だけとして石英ガラスを30μm研磨したところ、表面粗さ（ $R_{max}$ ）が10Åでマイクロスクラッチ、潜傷、加工変質層のない無擾乱の石英ガラス板を得ることができたが、この場合には15時間の研磨が必要であった。

手形を用意正書

昭和62年9月18日

特許庁長官 小川邦夫成

## 1. 事件の表示

昭和62年特許第197781号

## 2. 発明の名称

精密研磨ガラスの製造方法



## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

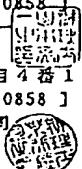
名称 (206) 信越化学工業株式会社

名称 直江津精密加工株式会社

## 4. 代理人

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号  
永井ビル [電話 東京 (270) 0858]

氏名 弁理士 (6282) 山本亮

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号  
永井ビル [電話 東京 (270) 0858]

氏名 弁理士 (8373) 荒井輝司

## 5. 補正命令の日付

「自発」

## 6. 補正の対象

明細書および図面

## 7. 補正の内容

(前出) で撮影した画像を第3図に示した。

## 4. 図面の簡単な説明

図は実施例、比較例で得られたガラスの表面状態をノマルスキーメンバ干涉顕微鏡で撮影した画像を示したもので、第1図は実施例1、第2図は比較例1、第3図は実施例2で得られたガラスの表面状態の画像を示したものである。」

6. 「第1図、第2図、第3図」を別紙のとおりに提出する。

以上

1. 明細書第4頁8行～9行の「フォトマスク用ガラス基板」を「フォトマスク」と補正する。

2. 明細書第11頁3行の「20A以下」を「20A以下」と補正し、同頁14行～15行の「ランクテーラーホブリン社」を「ランクテーラーホブソン社」と補正する。

3. 明細書第12頁19行～20行の「1nm研磨」を「1μm研磨」と補正する。

4. 明細書第13頁6行の「50A」を「50A」と補正し、同頁8行の「ものであった。」のあとに下記の文章を挿入する。

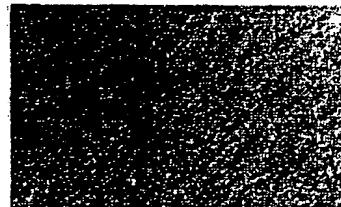
「なお、上記した実施例1、比較例1で得られたガラスの表面状態をノマルスキーメンバ干涉顕微鏡・オプティカル（前出）で撮影した画像を第1図、

第2図に示した。」

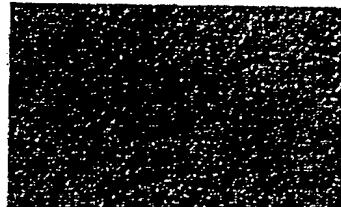
5. 明細書第14頁7行および14行の「10A」を「10A」と補正し、同頁最下行の「必要であった。」のあとに下記の文章を挿入する。

「なお、この実施例2で得られたガラスの表面状態をノマルスキーメンバ干涉顕微鏡・オプティカル

第1図



第2図



第3図

